ÜBER
STICKSTOFFHALTIGE
CHINONDERIVATE

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

VON

ANTON W. SCHMIDT

AUS LODŹ (RUSSISCH-POLEN)

BASEL

BUCHDRUCKEREI EMIL BIRKHÄUSER.

1888.

ÜBER
STICKSTOFFHALTIGE
CHINONDERIVATE

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

VON

ANTON W. SCHMIDT

AUS LODŽ (RUSSISCH-POLEN)

BASEL

BUCHDRUCKEREI EMIL BIRKHÄUSER.

1888.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548826_0053

Die vorliegende Arbeit wurde im Laufe des Sommersemesters 1887 und Wintersemesters 1887/88 im chemischen Laboratorium der Universität Basel ausgeführt.

Auch an diesem Orte sei es mir freudige Pflicht, meinen hochverehrten Lehrern, Herrn Professor **Piccard** für sein reges Interesse an den Arbeiten, Herrn Professor **Nietzki** für seine unermüdliche Beihülfe und Güte, mit denen er mich stetsfort beehrte, die Versicherung meines wärmsten Dankes auszusprechen.

Jene Gruppe von Verbindungen, die man mit dem Classennamen «*Chinone*» bezeichnet, hat, durch die umfassende Arbeit von Nietzki und Benckiser [1]) über einige hexasubstituirte Benzolderivate wie: Hexaoxybenzol, Trichinoyl, Dioxydichinoyl und Tetraoxychinon eine wesentliche Bereicherung erfahren. Diese Körper wurden bereits früher aus den Einwirkungsproducten des Kohlenoxydes auf metallisches Kalium dargestellt und zum Object eingehender Untersuchungen gemacht.

Forscher wie Gmelin,[2]) Liebig,[3]) Heller,[4]) Werner,[5]) Will,[6]) und insbesondere Lerch [7]) haben die Frage nach der Constitution dieser Körper in Angriff genommen und die ihre Untersuchungen regelnden Gesichtspunkte angegeben, die jedoch beeinflusst durch die zu jener Zeit noch mangelhaften theoretischen Ideen für die Dauer sich als nicht haltbar erwiesen haben. Das Verdienst, in allgemeiner Weise die gegenseitigen Beziehungen dieser Körper hervorgehoben und deren Angehörigkeit zu den Benzolderivaten, speciell Chinonen erkannt zu haben, gebührt den zwei obengenannten Forschern.

Zur Vervollständigung der historischen Notiz mögen noch einige Angaben über die letzterwähnten Arbeiten hier Raum finden.

Das Kohlenoxydkalium entsteht nach *Liebig*, wenn man vollkommen trockenes, reines Kohlenoxydgas über Kalium leitet, welches in einer weiten Röhre zum Schmelzen erhitzt ist, wobei das Gas davon absorbirt wird; das an den Wandungen, zuerst grün färbende Kalium verwandelt sich allmälig in eine schwarze, nach dem Erkalten leicht, abzulösende amorphe Masse, welche aus einer Verbindung von Kohlenoxydkalium besteht. Nach Heller und Lerch bildet sich dieselbe Substanz, bei der Kaliumbereitung und sammelt sich, theils in der kupfernen Vorlage, theils und am

[1]) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft XVIII., Heft 4.
[2]) Poggendorf's Annalen 4, 35.
[3]) Ann. Chem. 11, 182 und Pogg. Ann. 33, 90.
[4]) Ueber Rhodizonsäure und Krokonsäure, Prag 1837.
[5]) Journal f. p. Ch. 1838, I. Band.
[6]) Ann. Chem. 118, 187.
[7]) Ann. Chem. 124, 20 und Sitzungsberichte der K. K. Academie der Wissenschaften, math. naturw. Abtheilung Wien 25, 2. Abtheilung.

reinsten in den mit Steinöl gefüllten weitern Vorlagsflaschen an. Diese durch Auspressen von dem noch anhaftenden Steinöl befreite Substanz ist ein schwarzes abfärbendes Pulver.

Dieser Körper diente *Lerch* als Ausgangspunct zur Darstellung einer Reihe von Säuren, deren Zusammensetzung aus folgender Zusammenstellung ersichtlich ist:

Trihydrocarboxylsäure $C_{20}, H_{10}, O_{20} = 4\ HO\ C_{20}\ H_6, O_{16}$.
Dihydrocarboxylsäure $C_{20}, H_8, O_{20} = 4\ HO\ C_{20}\ H_4\ O_{16}$.
Hydrocarboxylsäure $C_{20}, H_6\ O_{20} = 4\ HO, C_{20}\ H_2\ O_{16}$.
Carboxylsäure $C_{20}, H_4, O_{20} = 4\ HO\ C_{20}, O_{16}$.

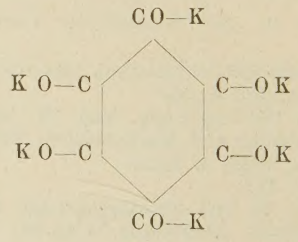
Lerch spricht die Ansicht aus, dass diese in genetischer Beziehung zu einander stehenden Säuren, aus den entsprechend zusammengesetzten Kaliumverbindungen entstehen, die aus dem Kohlenoxydkalium durch Oxydation hervorgehen, wobei jedesmal zwei Atome Kalium als Kaliumoxyd austreten, im Sinne der Gleichung:

$$C_{20}\ K_{10}\ O_{20} + 20 = C_{20}\ K_8\ O_{20} + 2\ KO.$$
$$C_{20}\ H_8\ O_{20} + 20 = C_{20}\ K_6\ O_{20} + 2\ KO.$$

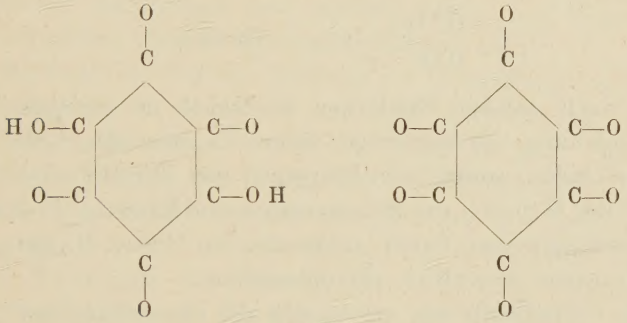
Nietzki und *Benckiser* wiederholten diese Versuche und stellten die Einwirkung des Kohlenoxydes auf metallisches Kalium als eine Synthese eines Benzolderivates, des *Hexaoxybenzolkaliums* aus anorganischen Verbindungen fest. Aehnlich, wie das unter Wärmeabsorption aus den Elementen entstehende Acetylen, durch Condensation in Benzol übergeht, kann hier angenommen werden, dass die, durch Anlagerung des Kaliums an das Sauerstoffatom des Kohlenoxydes, entstehende Gruppe $K\ O\ \overset{|}{C}$ = vermöge der drei in Freiheit gesetzten Valenzen des Kohlenstoffs, sich im Entstehungsmomente zu einem Benzolderivat, dem Hexaoxybenzolkalium aufbaut:

$$6\ CO + 6\ K = C_6\ (OK)_6.$$

Seine Constitution wäre folgende:



Dieser Körper hat sich mit dem von Lerch unter dem Namen Trihydrocarboxylsäure beschriebenen, als identisch erwiesen. Bei der Oxydation geht er ebenfalls in eine um zwei Kaliumatome ärmere Verbindung über, das *Tetraoxychinonkalium* entsprechend der Lerch'schen Dihydrocarboxylsäure; bei weiterer Abspaltung von 2 Kaliumatomen resultirt das *Dioxydichinoylkalium* (identisch mit der Carboxylsäure) und schliesslich durch Oxydation in saurer Lösung entsteht das *Trichinoylbenzol* (identisch mit der Oxycarboxylsäure), in welchem die Chinonbildung ähnlich wie im Dioxydichinoyl im Molecüle mehrfach erfolgt ist.



Es ist zur Gewinnung dieser Körper, die nach obigem durchaus schwer zugänglich waren, von *Nietzki* und *Benckiser* ein vollständig abweichender Weg eingeschlagen worden, unter Anwendung der Nitranilsäure (symetrisches Dinitrodioxychinon) als Ausgangsmaterial, den ich im Laufe meiner Arbeit, welche die Untersuchung einiger stickstoffhaltiger Derivate derselben bezweckte, näher beschreiben werde.

I.

Darstellung von Nitranilsäure.

Dieser der Chloranilsäure analoge Körper

$$\begin{matrix}(OH)_2\\(O)_2\end{matrix}\Big\rangle C_6 = (NO_2)_2$$

entsteht nach seinem Entdecker Nietzki [1]) in geringen Mengen durch Einleitung von salpetriger Säure in eine ätherische Lösung von Hydrochinon, sowie beim Eintragen von Dinitrohydrochinon in ein gekühltes Gemisch von Salpetersäure und Eisessig. Später wurde die Gewinnungsweise durch zahlreiche in dieser Richtung angestellte Versuche wesentlich vervollkommnet.

Am vortheilhaftesten erwies sich die Darstellung der Nitranilsäure aus Diacetylhydrochinon; man versetzt Hydrochinon mit der entsprechenden Menge Essigsäureanhydrid und erhitzt das Gemenge längere Zeit unter Zuhülfenahme eines Abflusskühlers auf dem Sandbade. Der noch heisse Inhalt des Kolbens wird dann in kaltes Wasser gegossen, wobei sich das unlösliche Reactionsproduct abscheidet. Das so entstandene Diacetylhydrochinon wird abfiltrirt, abgepresst und auf dem Wasserbade getrocknet.

Ein Theil dieses Körpers wird nun in $4^1/_2$ Theile rauchender Salpetersäure vom specif. Gew. 1,5 unter beständigem Umschütteln eingetragen, wobei die Temperatur von 15 ° C. nicht überschritten werden darf. Nachdem sich der Körper in der Säure vollständig gelöst hat, wird das Gemisch in einer Kältemischung auf — 8 ° C. abgekühlt und mit 8 Theilen concentrirter Schwefelsäure von derselben Temperatur vorsichtig behandelt. Bei jedesmaligem Eintragen ist eine beträchtliche Temperaturerhöhung zu beobachten, die durch starkes Abkühlen möglichst zu vermeiden ist. Am besten gestaltet

[1]) Berichte 10, 2147.

sich die Ausbeute, wenn man das Gemisch zwischen der Temperatur — 3 ° und — 5 ° C. einhält.

Nach längerem Stehen im Kältegemisch erstarrt der Inhalt des Kolbens zu einem Krystallbrei. Dieser wird vorsichtig auf 12—15 Theile zerkleinerten Eises gegossen, wobei sich die Nitranilsäure in Gestalt gelber Krystallnadeln ausscheidet. Um die theilweise Zersetzung, welche die Nitranilsäure in dem entstehenden Säuregemische erleidet, zu verhüten, sättigt man sofort mit Alkali in der Weise, dass man in die entsprechende Menge gelöster Soda das Gemisch unter Umrühren einträgt. Es scheidet sich sofort das schwerlösliche Natriumsalz aus, welches dann aus Wasser unter Zusatz von etwas Natronlauge umcrystallisirt wird.

Neuerdings hat *Nef* eine Methode zur Darstellung von Nitranilsäure angegeben, die wegen des leicht zu beschaffenden Ausgangsmaterials jetzt allgemeine Anwndung gefunden hat. Sie beruht auf der Ueberführung des Chloranils in Nitranilsäure. Während bekanntlich die Halogenderivate des Benzols mit Aetzkali nicht reagiren, giebt z. B. Tetrachlorchinon bei Behandlung mit Kalilauge das Kaliumsalz der Chloranilsäure. Es üben wahrscheinlich die Sauerstoffatome auf das Chlor in den gechlorten Chinonen einen lockernden Einfluss aus. Der acidificirende Einfluss des Sauerstoffes zeigt sich auch in dem Verhalten des Tetrachlorchinons gegen salpetrige Säure.

10 Theile Natriumnitrit werden in möglichst wenig Wasser gelöst, in einem geräumigen Kolben auf dem Wasserbade erwärmt und mit 4 Th. mit Alkohol angeschlämmtem Chloronil auf einmal versetzt. Hierauf wird unter stetem Zusatz von Alkohol längere Zeit erhitzt, bis sich der Inhalt des Kolbens in einen Brei von dunklen Nadeln verwandelt. Die so entstandene Nitranilsäure wird filtrirt und öfters ausgewaschen.

Die Ausbeute an nitranilsaurem Natrium beträgt in beiden Fällen 100 % vom angewandten Ausgangsmaterial.

Diamidodioxychinon.

Wie Nietzki und Benckiser zeigten, geht das durch Reduktion der Nitranilsäure entstandene Diamidotetraoxybenzol

$$C_6 (OH)_4 (NH_2)_2$$

durch Oxydationsmittel leicht in ein um vier Wasserstoffatome ärmeres Produkt, das Dioxychinon-Diimid über.

Schon vor längerer Zeit wurde dabei die Bildung eines Zwischenproduktes beobachtet. Letzteres entsteht, wenn man eine Lösung von salzsaurem Diamidotetraoxybenzol mit Natriumnitrit versetzt, oder wenn man dasselbe nach Abstumpfung der darin enthaltenen Salzsäure dem Luftsauerstoff aussetzt.

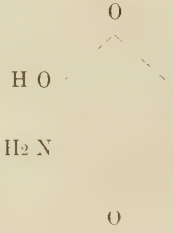
Man erreicht Letzteres durch Hinzufügung von Anilin oder essigsaurem Natron zu der mit etwas Alkohol versetzten wässrigen Lösung des salzsauren Diamins.

Der betreffende Körper scheidet sich in rothbraunen Nadeln aus, welche häufig einen grünen Flächenschimmer zeigen, und dann dem Diimidodioxychinon ziemlich ähnlich sehen.

Von Letzterem unterscheidet sich die Verbindung jedoch durch die merklich basischen Eigenschaften, sowie durch die Acetylirbarkeit.

Diese Verbindung, welche ausserdem durch Einwirkung von Phenanthrenchinon auf eine Eisessiglösung des salzsauren Diamidotetraoxybenzols, sowie durch partielle Oxydation des Letzteren mit Eisenchlorid entsteht, ist bereits von Th. Benckiser sowie von Fr. Kehrmann im hiesigen Laboratorium analysirt worden, doch haben die Analysen wegen des unten erwähnten Wassergehaltes keine übereinstimmenden Resultate geliefert. Der Körper geht beim Uebergiessen mit concentrirter Salzsäure in ein gelbliches krystallinisches Chlorhydrat über, welches durch Wasser wieder zerlegt wird.

Es lag die Vermuthung nahe, dass hier das Diamidodioxychinon



vorliegt. Die Analysen der bei 100 ° getrockneten Substanz ergaben einen für die obige Formel stets um einige Procente zu

niedrigen Kohlenstoffgehalt. Es hat sich herausgestellt, dass der Körper bei dieser Temperatur Wasser zurückhält, welches er erst bei crc. 150 ° C. verliert.

Die bei dieser Temperatur getrocknete Substanz entsprach der Formel

$$C_6 H_6 N_2 O_4$$

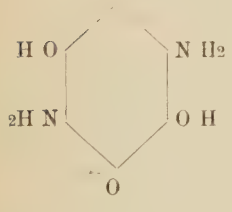
0,1702 gr. Substanz gaben 0,2622 gr. Kohlensäure und 0,0593 gr. Wasser.

0,1618 gr. Substanz gaben bei einem Barometerstand von 738 mm. und einer Temperatur von 17 ° C. ein Volum von 22,6 cbcm. Stickstoff.

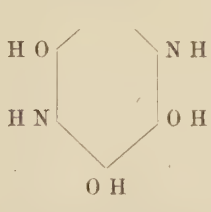
	Berechnet:	Gefunden:	
		I.	II.
C.	42,35	42,00	—
H.	3,53	3,87	—
N.	16,46	—	16,44

Es wären für diesen Körper die drei nachstehenden Formeln möglich:

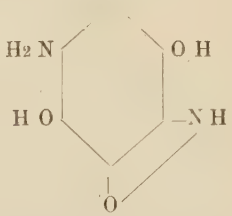
I.



II.



III.



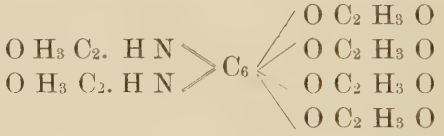
Die Formel III ist unwahrscheinlich, während der ausgesprochene Basencharakter der Substanz deutlich für die Formel I spricht.

Mengt man den Körper mit wasserfreiem Natriumacetat und erhitzt mit Essigsäureanhydrid, so geht derselbe in Lösung und Wasser scheidet aus derselben röthlich braune Crystalle ab. Dieses Acetylirungsproduct scheint jedoch nicht einheitlich zu sein. Es ist begreiflich, dass hier verschiedene Acetylirungsstufen auftreten, und sucht man durch längeres Kochen mit Essigsäureanhydrid bis zur Letzten zu gelangen, so tritt theilweise Reduction ein und das Product enthält stets etwas Hexaacetyl-Diamidotetraoxybenzol beigemengt.

Ich habe eine andere Bildung der Acetylderivate dieses Körpers untersucht, welche gleichzeitig genauen Aufschluss über die Constitution desselben giebt.

Diacetyldiamidodioxychinon.

Reductionsmittel führen die Nitranilsäure in Diamidotetraoxybenzol über.[1]) Kocht man nun das Chlorhydrat desselben unter Zusatz von entwässertem Natriumacetat mit überschüssigem Essigsäureanhydrid, so entsteht nach längerer Einwirkung ein farbloser, krystallinischer Körper, der in den meisten Lösungsmitteln schwer löslich ist. Man gewinnt ihn am besten, wenn man den noch flüssigen Inhalt des Kolbens in Wasser giesst, wobei er sich sofort ausscheidet. Es treten dabei, wie Nietzki und Benckiser zeigten, sechs Acetylgruppen an Stelle von 6 Wasserstoffatomen und der resultirende Körper ist das Hexaacetyldiamidotetraoxybenzol:



Es ist schon mehrfach beobachtet worden, dass bei der Einwirkung von Alkalien auf Acetylderivate, die neben andern in der para-Stellung befindliche Hydroxylgruppen enthalten, die Acetylcomplexe verseift werden, während die Hydroxyle in Chinonsauerstoffe übergehen. So beobachteten Nietzki und Preusser,[2]) dass in dem Tetraacetylderivat des Diamidohydrochinons

$$C_6 H_2 (O C_2 H_3 O)_2 (N H C_2 H_3 O)_2$$

durch Alkalien die beiden an den Hydroxylen befindlichen Acetylgruppen verseift und die Hydroxyle an der Luft oxydirt werden. Es entstand ein Chinon von der Zusammensetzung

$$C_6 H_2 (N H C_2 H_3 O)_2 O_2$$

mithin ein Diacetyldiamidochinon.

Ein analoges Verhalten zeigt, wie wir gefunden haben, das Hexaacetyldiamidotetraoxybenzol. Uebergiesst man es mit ver-

---

[1]) Nietzki und Benckiser BB XVIII, Heft 4.

[2]) Preusser, Dissertation 1887.

dünnter Alkalilauge, so geht es in Lösung; die Flüssigkeit färbt sich roth und scheidet rothe Krystallnadeln aus. Durch Einblasen von Luft, — es genügt auch der Zutritt der Luft an der Oberfläche, erhält man reichliche Mengen des entstehenden Oxydationsproductes.

Es wurde trockenes Hexaacetyldiamidotetraoxybenzol mit einer verdünnten Lösung von Natriumcarbonat versetzt, bis der Körper in Lösung geht. Ein grosser Ueberschuss von Alkali ist zu vermeiden, da in diesem Falle eine weitergehende Zersetzung stattzufinden scheint; die Flüssigkeit färbt sich bräunlich, wodurch die Ausbeute beträchtlich vermindert wird.

Die Lösung wird nun einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, und nach dem Erkalten erstarrt die Flüssigkeit zu einem Brei von schönen rothen Nädelchen. Der Niederschlag wird abfiltrirt, von noch anhaftender Lauge erst mit verdünntem, zuletzt mit absolutem Alkohol ausgewaschen und wiederholt aus Wasser umkrystallisirt.

Aus dem so entstandenen Natriumsalze fällt Salzsäure die freie Säure in glänzenden, braunen Nädelchen aus, welche in Wasser vollkommen unlöslich sind.

Die bei 120 ° getrocknete Substanz ergiebt folgende Zahlen:

I.

0,1454 gr. trockener Substanz gaben 0,2495 gr. Kohlensäure und 0,0556 gr. Wasser.

II.

0,1508 gr. trockener Substanz gaben 0,2614 gr. Kohlensäure und 0,0590 gr. Wasser, oder in Prozenten

Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
Kohlenstoff 47,24 %	46,80	47,27
Wasserstoff 3,94 %	4,25	4,34

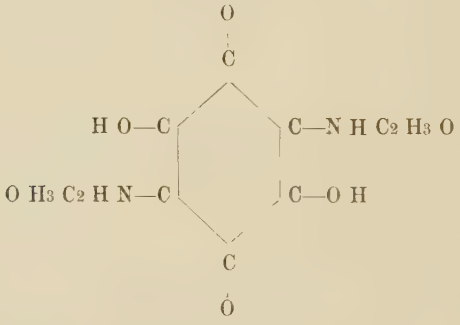
III.

0,1842 gr. Substanz gaben bei einem Barometerstand von von 745 mm. und der Temperatur 25 ° C. ein Volum von 18,3 cbcm. Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
Stickstoff 11,02	10,91

Die Analyse deutet auf einen Körper von der empirischen Zusammensetzung $C_{10}\ H_{10}\ N_2\ O_6$. Es wurden folglich bei der Behandlung des Hexaacetyldiamidotetraoxybenzols mit Alkali alle an den Hydroxylen befindlichen Acetylgruppen verseift, und zwei Hydroxyle durch den Sauerstoff der Luft zu Chinongruppen oxydirt. Zieht man die Thatsache noch in Erwägung, dass bis jetzt nur para-Chinone dargestellt worden sind, so ist die Annahme gerechtfertigt, dass die einer Oxydation erlegenen Hydroxyle, jedenfalls die in der Parastellung sich befindlichen waren. Diese Ansicht findet noch darin ihre Stütze, dass die Nitranilsäure als deren acetilirtes Reductionsproduct das Diacetyldiamidodioxychinon aufgefasst werden kann, wie Nietzki und Hantsch nachgewiesen haben, ein Paradinitrodioxychinon ist. Seinem Aussehen sowie der Löslichkeit nach zeigt das Natronsalz eine grosse Aehnlichkeit mit den Salzen der ebenfalls als para-Verbindung nachgewiesenen Chloranilsäure.

Demnach wäre das Hexaacetyldiamidotetraoxybenzol in das Diacetyldiamidodioxychinon übergegangen, für welche folgende Constitutionsformel wohl anzunehmen ist.



Es lag nahe, durch energische Oxydation die zwei noch vorhandenen Hydroxylgruppen in Chinone überzuführen und so eventuell zu einem Dichinoylkörper zu gelangen; es wurde zu diesem Zwecke das trockene Diacetyldiamidodioxychinon vorsichtig in stark abgekühlte concentrirte Salpetersäure eingetragen. Die heftige Gasentwicklung liess jedoch vermuthen, dass hier eine tiefergehende Zersetzung stattfindet, auch wurde in dem nach längerem Stehen über Kalk, aus der Flüssigkeit abgeschiedenen Körper Oxalsäure, welche meistens als Endproduct der oxydativen Spaltung auftritt,

deutlich nachgewiesen. Versuche mit andern Oxydationsmitteln schlugen ebenfalls fehl.

Mit concentrirter Salzsäure andauernd stark erhitzt, geht das Diacetyldiamidodioxychinon in Lösung, wobei aller Wahrscheinlichkeit nach die zwei noch vorhandenen Acetylcomplexe abgespalten werden.

Löst man das Natriumsalz in verdünnter Essigsäure und fügt eine Lösung von einem o-diamin, beispielsweise ortho-Toluylendiamin hinzu, so fällt ein röthlicher Niederschlag aus, welcher in Wasser unlöslich ist; es wird hiebei eine Condensation stattfinden, ähnlich wie mit andern Oxychinonen, indem 2 Molecüle Wasser austreten unter der Bildung eines Azins, in welchem die zwei Benzolreste sich einerseits durch ein Stickstoffatom, anderseits durch eine Imidgruppe verketten.

Ebenso leicht verläuft die Condensation in alkoholischer Lösung mit Phenylhydrazin. Die Untersuchung dieser Körper ist bereits von anderer Seite in Angriff genommen worden.

Durch doppelte Umsetzung mit Chlorbarium entsteht das in Wasser unlösliche in goldglänzenden Nädelchen crystallisirende Bariumsalz. Silbernitrat fällt aus der Lösung des Na—salzes ein crystallinisches Silbersalz aus.

Diacetyldiamidotetraoxybenzol.

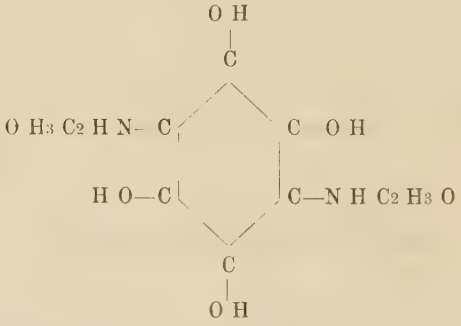
Ist die Constitution des aus dem Hexaacetyldiamidotetraoxybenzol durch Oxydation in alkalischer Lösung entstehenden Diacetyldiamidodioxychinons richtig, so müsste durch Reduction eine um 2 Wasserstoffatome reichere Verbindung entstehen, welche zu ersterer in derselben Beziehung steht, wie das Hydrochinon zu Chinon. Es gelang uns in der That dieses Reductionsproduct zu fassen. Während aber, bei dem von Nietzki und Preusser beschriebenen Diacetyldiamidochinon verhältnissmässig gelinde Reductionsmittel ausreichten, um zu der entsprechenden Hydrochinonverbindung zu gelangen, verläuft im vorliegenden Falle die Reaction etwas schwieriger.

Am zweckmässigsten erwies sich als Reductionsmittel Zinnchlorür in salzsaurer Lösung.

Fein gepulvertes Natriumsalz des Diacetyldiamidodioxychinons wird in eine ziemlich concentrirte Lösung von Zinnchlorür und Salzsäure eingetragen, indem immer erst dann eine neue Menge in die Lösung hinzugefügt werden muss, wenn die Umsetzung der vorhergehenden bereits vollzogen ist, d. h. bis sich der Körper vollständig gelöst hat.

Alsdann scheidet sich allmälig in kleinen farblosen Nädelchen das Reactionsproduct aus. Aus dem mit Wasser verdünntem Filtrat schieden sich nach 24stündigem Stehen grössere Mengen dieses Körpers noch aus. Der Niederschlag wurde abfiltrirt und wiederholt mit Wasser und Alkohol ausgewaschen.

Versetzt man das so entstandene Product mit Alkali, so geht es mit tiefrother Farbe in Lösung und es entsteht das wohlcharacterisirte in rothen Nadeln crystallirende Natriumsalz des Diacetyldiamidodioxychinons. Dieses Verhalten ist wohl ein unzweifelhafter Beweis dafür, dass hier das Diacetyldiamidotetraoxybenzol von der Constitutionsformel



vorlag.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,1859 gr. Substanz gaben 0,3212 gr. Kohlensäure und 0,0794 gr. Wasser.

0,2118 gr. Substanz gaben bei einem Barometerstand von 732 mm. und der Temperatur 18 ° C. ein Volum von 20,6 cbcm. Stickstoff.

	Berechnet:	Gefunden:	
		I.	II.
Kohlenstoff	46,87	47,10	—
Wasserstoff	4,69	4,75	—
Stickstoff	10,93	—	11,04

Das Diacetyldiamidotetraoxybenzol liefert farblose Nadeln, ist unlöslich im Wasser, sehr schwer löslich in kaltem, etwas löslicher in warmem Alkohol. In Alkalien löst es sich, wie oben bemerkt, unter Entstehung des entsprechenden Chinons. Mit Eisenchlorid färbt sich die Lösung anfangs schmutzig, nach einiger Zeit fällt aber das Oxydationsproduct aus.

Auch Silbernitrat wirkt auf den Körper lebhaft oxydirend ein und wird beim Erhitzen bei Gegenwart von etwas Amoniak in Form eines glänzenden Silberspiegels reducirt; zum Theil entsteht dabei das graue ins Blaue fallende Silbersalz des Diamidodioxychinons.

Die Ausbeute dieses Reductionsproductes ist eine befriedigende. 7 gr. Diacetyldiamidodioxychinon lieferte beinahe dieselbe Menge von diesem Körper.

Diimidodichinoyl.

Bekanntlich [1]) geht das Diamidotetraoxybenzol durch energische Oxydation in einen chinonartigen Körper über, in welchem die Chinonbildung dreifach im Molecül erfolgt ist, und der mit dem Namen „Trichinoyl“ bezeichnet wurde. Er gehört in die Classe der sechsfach substituirten Benzolderivate und kann aufgefasst werden als Benzol, in welchem alle Wasserstoffatome durch Sauerstoffatome ersetzt sind. Für seine Constitution spricht die glatte Ueberführung in Hexaoxybenzol, zu welchem es in analoger Beziehung steht wie das Chinon zum Hydrochinon.

Am vortheilhaftesten für seine Darstellung erwies sich folgendes Verfahren:

In $3^1/_2$ Theile concentrirter Salpetersäure vom spec. Gew. 1,38 wird unter nicht zu starker Kühlung ein Theil getrocknetes Diamidotetraoxybenzol in kleinen Mengen eingetragen. Die eingetragene Substanz färbt zunächst die Säure mit rother Farbe, und geht bei stärkerem Umschütteln allmälig in Lösung.

Die Reaction verläuft unter ziemlich heftiger Entwicklung von Stickoxyd, und nach längerem Eintragen scheidet sich das

[1]) Nietzki und Benckiser B. B. XVIII. Heft 4.

Trichinoyl theilweise aus. Eine vollständige Abscheidung des Körpers bewirkt man durch Zusatz von ungefähr dem gleichen Volumen Wasser, wobei der Inhalt des Kolbens sich ziemlich stark erwärmt.

Fast theoretische Ausbeuten werden erzielt (aus 20 gr. Diamidotetraoxybenzol, 22 gr. Trichinoyl) falls man das Gemisch 24 Stunden lang im Kolben stehen lässt, dann abfiltrirt und mit Aether und Alkohol so lange wäscht, bis das Filtrat nicht mehr sauer reagirt.

Die getrocknete Substanz bildet schöne farblose Nädelchen.

Bei der Ueberführung dieses Körpers in Rhodizonsäure mittelst schwefliger Säure, hinterbleibt in geringen Mengen ein in den meisten Lösungsmitteln unlöslicher, farbloser Körper, welcher durch Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure in das Diamidotetraoxybenzol übergeht. Es lag also unzweifelhaft ein stickstoffhaltiger Körper vor.

Der Körper ist wie das Trichinoyl sehr unbeständig, und färbt sich schon bei gelindem Erwärmen bräunlich, was wohl eine Zersetzung mit sich führt.

I.

0,1973 gr. Substanz lieferten 0,2024 gr. Kohlendioxyd und 0,0859 gr. Wasser.

	Berechnet.	Gefunden.
Kohlenstoff	28,12	27,97
Wasserstoff	4,68	4,84

Ferner gaben:

II.

0,3799 gr. Substanz bei einem Barometerstand von 739 mm. und der Temperatur 21° C. ein Volum von 32,6 cbcm. Stickstoff.

III.

0,1674 gr. Substanz bei einem Barometerstand von 746 mm. und der Temperatur von 18° C. ein Volum von 15,5 cbcm. Stickstoff.

	Berechnet.	Gefunden.	
		I.	II.
Stickstoff	10,93 %	9,7 %	10,71 %

Es lag demnach ein Körper von der empirischen Zusammensetzung $C_6 H_{12} O_9 N_2$ vor. Zieht man die Thatsache in Erwägung, dass er durch Reductionsmittel in Diamidotetraoxybenzol sowie durch gelinde Oxydation aus dem Diimidodioxychinon

$$C_6 (N H)_2 (O H)_2 O_2$$

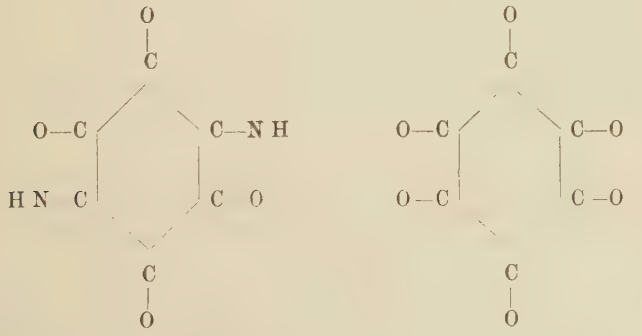
entsteht, so ist wohl die Schlussfolgerung gestattet, dass bei dem Entstehungsprozesse des Trichinoyls aus Diamidotetraoxybenzol, ein geringer Theil des letzteren nur eine partielle Oxydation erleidet, und der entstandene Körper das *Diimidodichinoyl* ist.

Es unterscheidet sich vom Diamidotetraoxybenzol, welches als seine Muttersubstanz betrachtet werden kann, um den geringern Gehalt von 6 Wasserstoffatomen. Sein Structursymbol wäre demjenigen des *Trichinoyls* analog, indem die zwei Sauerstoffatome des letzteren, gegen zwei Imidgruppen vertauscht sind.

Dieser Körper enthält jedoch fünf Molecüle Wasser, deren Entfernung ähnlich wie in dem von Nietzki und Benckiser [1]) entdeckten Trichinoyl und Leukonsäure nicht ohne Zerfall der Substanz Platz greifen kann. Es ist vielmehr anzunehmen, dass diese Verbindung nur ein Molecül Krystallwasser enthält, das andre Wasser dagegen ein integrirender Bestandtheil des Molecüls sei. Als Stütze dieser Annahme kann die Ketonformel des Chinons betrachtet werden, indem die C O Gruppen einfach durch die Elemente des Wassers in Atomencomplexe

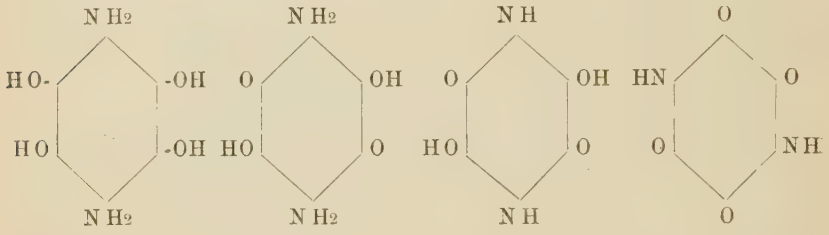
$$C\begin{matrix} O H \\ O H \end{matrix}$$

übergehen. Das freie Diimidodichonyl kann also folgende Formel haben:



[1]) O. B. B. XVIII. Heft 4.

Dieser Körper kann als Endglied einer Reihe von stickstoffhaltigen Chinonen aufgefasst werden, welche sich ebenso vom Diamidotetraoxybenzol ableiten lassen, wie die entsprechenden stickstofffreien Körper vom Hexaoxybenzol. Es ist hier, abgesehen von isomeren Verbindungen, folgende Reihe möglich:



Diamidotetraoxybenzol. | Diamidodioxychinon. | Diimidodioxychinon. | Diimidodichinoyl.

In allen neutralen Lösungsmitteln ist dieser Körper unlöslich, durch Alkalien erleidet er eine Zersetzung. Erwärmt man ihn einige Zeit mit Barythydrat, so fällt ein zinnoberrother, dem rhodizonsauren Baryum ähnlicher Körper aus, und die Lösung zeigt eine Fluorescenz.

Bei dieser Substanz interessirte es, zu erfahren, ob sie vermöge der in ortho-Stellung vorhandenen Ketonsauerstoffatomen ein analoges Verhalten mit der Rhodizonsäure gegen ortho-Diamine zeigen würde. Bei Zusatz von ortho-Diaminsulfosäure zu der mit verdünnter Essigsäure angeschlämmten Substanz, war allerdings eine Einwirkung zu beobachten, doch bildet das Endproduct der Reaktion, welche wahrscheinlich eine Zersetzung der Substanz zur Folge hat, schmutzig bräunliche Flocken. In ähnlicher Weise reagirt das Trichinoyl, auch hier wird wohl ein Zerfall des Benzolkernes stattfinden.

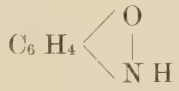
II.

Einwirkung primärer Aminbasen auf Chinone.

Die grosse Reaktionsfähigkeit der Chinone gegen primäre Amine, namentlich gegen Anilin, ist schon längst beobachtet worden. Die hier entstehenden Substanzen, welche sich meistens schon in der Kälte aus ihren Componenten bilden, sind wohlcharacterisirte Verbindungen von metallischem Glanz, die sich durch ihre Unlöslichkeit in den meisten indifferenten Lösungsmedien auszeichnen.

Je nachdem verschiedene Chinone der Einwirkung der Amine unterworfen werden, ist der Verlauf der Reaction ein anderer.

Für das einfachste Glied derselben, das *Chinonamid*, welches aus dem Benzochinon bei der Behandlung mit trockenem Ammoniakgas entsteht, wurde die Constitutionsformel

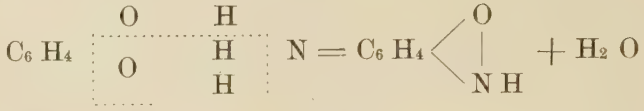


aufgestellt, welcher Körper als Muttersubstanz des Chinonchlorimids betrachtet werden kann. Es sind hiernach 2 Wasserstoffatome des

Die Literatur der wichtigsten hierher gehörigen Untersuchungen ist folgende:

1) Woskresenski Ann. Chem. 72, 268, J. p. ch. 34, 251.
2) Hesse Ann. Chem. 114, 292.
3) Hofmann Compt. reux 56, 1143.
4) Wichelhaus B. B. 5, 851.
5) Stenhouse Ann. Chem., Suppl. Bd. 8, 13.
6) Schulz B. B. 10, 1792.
7) Anschütz Ann. Chem. 196, 51.
8) Zincke B. B. 11, 1998; 12, 1641; 14, 92; 14, 1899.

Ammoniaks mit einem Chinonsauerstoff in Form von Wasser ausgetreten, im Sinne der Gleichung:

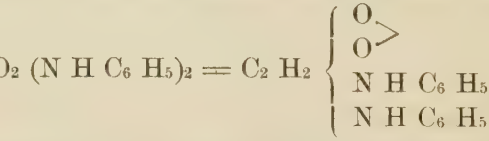


Dieselbe Reaction tritt beim Phenanthrenchinon ein, wo *Zincke* und *Hofmann* Methylaminverbindungen erhielten, für welche die Formeln

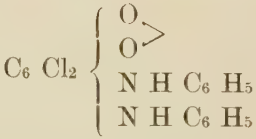
und

bewiesen sind.

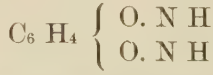
Etwas eingehender ist die Einwirkung von Anilin auf Chinone studirt worden. So stellte A. W. *Hofmann* das Chinonanilid aus Anilin und Chinon dar, über dessen Bildung er die Ansicht aufstellt, dass zwei Gruppen $C_6 H_5 N H$ an Stelle zweier Wasserstoffatome in das Chinon eintreten und so ein Körper von der Formel:



entsteht. Eine analoge Formel wurde für das Chloranilanilid aufgestellt.



Gelegentlich der Untersuchung über Phenochinon stellte Wichelhaus für das Chinonanilid die Formel:



auf, welche um 2 Wasserstoffatome reicher als die Hofmann'sche ist. Es ist dies vielmehr ein Analogieschluss aus der Verkettung von Hydrat und Anhydrid in anorganischen Verbindungen, als eine auf thatsächlichen Befund gestützte Ansicht. Später wurde auch

die Richtigkeit der Hofmann'schen Formel von mehreren Seiten bestätigt.

Inzwischen wurden andere Classen von Chinonen in ihrem Verhalten gegen Amine studirt, so die gechlorten Chinone, das Tymochinon, das Naphtochinon, welche Beobachtungen ebenfalls nur unter der Annahme, dass ein Ersatz von Wasserstoff des aromatischen Kerns stattfindet, verständlich sind.

In Bezug auf die oben geschilderten Metamorphosen kann man die Einwirkung von Aminen auf Chinone in drei Categorien von Reactionen eintheilen:

I. Ersatz des Wasserstoffes im aromatischen Kerne durch den Rest $C_6 H_5 N H$.

II. Ersatz des Chinonsauerstoffs durch den Rest $C_6 H_5 N$.

III. Ersatz des Hydroxyls durch den Rest $C_6 H_5 N H$.

Hier wurde die Einwirkung von Aminen auf das bis jetzt noch nicht in dieser Richtung untersuchte Hexaoxybenzol, Tetraoxychinon und Rhodizonsäure studirt, um einen eventuellen Einfluss der im Benzolkern substituirten Gruppen auf den Verlauf der Reaction zu eruiren.

---

a) **Einwirkung von Anilin auf Hexaoxybenzol.**

Die Darstellung des Hexaoxybenzols geschah nach dem von Nietzki und Benckiser angegebenen Verfahren:

1 Theil Trichinoyl wird in eine stark salzsaure Zinnchlorürlösung eingetragen (3 Theile Zinnchlorür, 5 Theile Salzsäure und 2 Theile Wasser). Alsbald scheidet sich in grauweissen Nadeln der Körper aus, der sich violett an der Luft färbt, was durch Zusatz von Zinnchlorür vermieden werden kann. Zur Reinigung desselben löst man ihn in Wasser, versetzt mit etwas Zinnchlorür und leitet in die Lösung reines Salzsäuregas; das in langen Nadeln ausschiessende Hexaoxybenzol wird abgesaugt, und durch wiederholtes Auswaschen, mit conc. H Cl, von der anhaftenden Mutterlauge befreit.

1 Theil Hexaoxybenzol wird in sehr verdünntem Alkohol gelöst, und mit der dreifachen Menge Anilin versetzt. Beim Auflösen des Hexaoxybenzols findet eine ziemlich intensive Färbung

der Lösung statt, was die Folge der leichten Oxydation dieses Körpers an der Luft ist. Auf Zusatz von Anilin wird die Lösung roth, und daraus scheidet nach mässigem Erwärmen auf dem Wasserbade Alkohol einen in grünen perlmutterglänzenden Nädelchen crystallisirten Körper aus. Am vortheilhaftesten ist es, wenn man das Gemisch mit Alkohol versetzt, einige Tage stehen lässt. Bei Luftabschluss wirken die Körper nicht aufeinander ein.

Das so entstandene Product, welches in heissem Wasser löslich ist, wird abfiltrirt und mit Alkohol ausgewaschen. Behufs Umcrystallisirung löst man es in Wasser, woraus es durch Alkohol wieder ausgeschieden wird.

Die Analyse der bei 110° getrockneten Substanz ergab folgende Zahlen:

I.

0,1991 gr. Substanz lieferten 0,4287 gr. Kohlendioxyd und 0,0754 gr. Wasser.

II.

0,1835 gr. Substanz lieferten 0,3946 C O_2 und 0,0682 gr. Wasser.

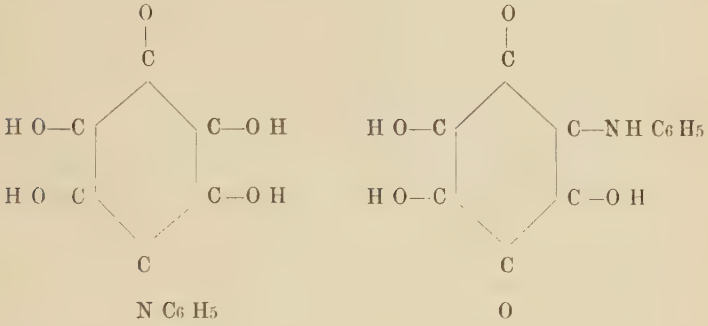
III.

0,2018 gr. Substanz gaben bei einem Barometerstand von 744 mm. und d. Temp. 20° ein Volum 10 cbcm. Stickstoff.

	Berechnet.	Gefunden.		
		I.	II.	III.
Kohlenstoff	58,29	58,71	58,64	—
Wasserstoff	3,64	4,20	4,12	—
Stickstoff	5,67	—	—	5,45 %
Sauerstoff	—	—	—	—

Die Analyse deutet auf einen um ein Sauerstoffatom ärmern Körper als das Anilinsalz des Hexaoxybenzols. Zieht man die leichte Oxydirbarkeit des Hexaoxybenzols in Erwägung, so muss angenommen werden, dass hier ein Derivat des Tetraoxychinons vorliegt und zwar sein Anilid. In erster Linie oxydirt sich das Hexaoxybenzol zu dem um 2 Wasserstoffatome ärmern Tetraoxychinon, welches seinerseits sich mit Anilin unter Wasseraustritt zu einem Anilid umsetzt. Auch ist die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass hier ein Ersatz des Hydroxyls durch den Phenylaminrest stattgefunden hat.

Man kann sich diese Körper folgendermassen constituirt denken:



Die Frage, welcher Körper hier vorliegt, blieb wegen der gleichen empirischen Zusammensetzung dieser Körper unentschieden.

Die noch vorhandenen Hydroxylgruppen bewirken, dass der Körper sich leicht in Alkalien löst. Doch scheint dabei, wie der auftretende Anilingeruch darauf hindeutet, eine Zersetzung stattzufinden. In Schwefelsäure ist er mit rother Farbe löslich. Der Schmelzpunkt dieses Körpers liegt oberhalb seines Zersetzungspunktes.

---

b) **Einwirkung von Anilin auf Tetraoxychinon.**

Zur Gewinnung von Tetraoxychinon verfuhr ich wie folgt:

Eine gesättigte Lösung von Hexaoxybenzol wird mit kohlensaurem Natron versetzt, wobei sich die Lösung zunächst an der Oberfläche dunkelgelb färbt, und mit der Zeit grüne Krystallnadeln abscheidet. Die Reaction, die hier unter Einfluss des Luftsauerstoffs verlauft, wird wesentlich beschleunigt, wenn man durch die Lösung einen nicht zu lang andauernden Luftstrom leitet.

Die ausgeschiedenen Krystalle werden abfiltrirt, und mit Wasser von anhaftender Sodalösung befreit.

Tetraoxychinon wurde unter Zusatz von etwas Salzsäure in Wasser gelöst, die abfiltrirte Lösung mit Alkohol versetzt und mit

Anilin behandelt. Alsbald erstarrt die Flüssigkeit zu einem Brei von röthlich schimmernden Nädelchen, welche beim Erwärmen auf dem Wasserbade, sich allmälig in grüne metallglänzende Krystalle umsetzen.

Der so entstandene Körper, welcher in Wasser nahezu unlöslich ist, wurde abfiltrirt und wiederholt mit Wasser ausgewaschen.

Beim Trocknen darf man nicht über 100 ° gehen, da eine merkliche Farbenveränderung auf eine Zersetzung hindeutet.

Die bei 90 ° bis zum constanten Gewicht getrocknete Substanz ergab folgende Zahlen:

I.

0,1982 gr. Substanz lieferten 0,4610 gr. CO_2 und 0,0792 gr. Wasser.

	Berechnet.	Gefunden.
Kohlenstoff	63,91	63,47
Wasserstoff	4,17	4,44

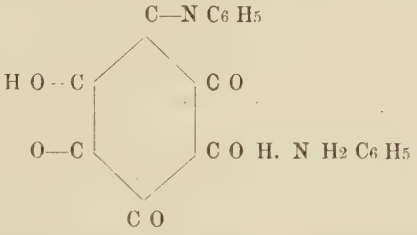
II.

0,1685 gr. Substanz gaben bei einem Barometerstand von 741 mm. und einer Temp. von 20 ° ein Volum von 12,7 Stickstoff.

	Berechnet.	Gefunden.
Sticktsoff	8,28	8,59 %

Die Zahlen stimmen für das Anilinsalz des Dioxydichinoylanilids. Da das Tetraoxychinon, wie Nietzki und Benckiser nachgewiesen haben, ein Parachinon ist, und durch Oxydation leicht in Rhodizonsäure übergeht, so muss auch in vorliegendem Falle angenommen werden, dass sich zunächst ein Anilinsalz des Tetraoxychinons gebildet, an der Luft zu dem entsprechenden Salze der Rhodizonsäure oxydirt, und beim Erwärmen noch mit einem Molecül Anilin, unter Bildung eines Anilids reagirt hat. Man kann sich wohl diese Verbindung, abgesehen von den Isomeriefällen, welche hier möglich sind, so constituirt denken, dass ein Sauerstoffatom, welches in Form von Wasser mit 2 Atomen Wasserstoff des Anilins ausgetreten, durch den Rest $C_6 H_5 N$ ersetzt worden ist, und ein zweites

Molecül Anilin, sich an eine Hydroxylgruppe angelagert hat, wie die folgende Strukturformel zum Ausdruck bringt:



Dieser Körper ist in Wasser unlöslich, in verdünntem Alkohol löslich. Von concentrirter Schwefelsäure wird er mit rother Farbe aufgenommen. Durch Zinnchlorür und Salzsäure, scheidet sich ein Reductionsproduct aus, mit alkoholischem Hydroxylamin erwärmt, gibt er ein schön crystallinisches Product, vermuthlich das Hydroxylaminsalz.

---

c) **Einwirkung von Anilin auf Rhodizonsäure.**

Wird rhodizonsaures Natrium unter Zusatz von etwas Salzsäure in Wasser gelöst und mit überschüssigem Anilin versetzt, so scheidet sich sofort in mennigerothen Nadeln ein Körper aus, dessen Ausscheidung auf Zusatz von Alkohol eine vollkommnere ist. Beim Auswaschen des Körpers auf dem Filter mit Alkohol, machte ich die interessante Beobachtung, dass sich die rothen Nädelchen allmälig in prächtige, metallgrüne Kryställchen umlagerten. Beim Waschen mit heissem Alkohol gingen sie in Lösung, und schieden sich aus dem erkalteten Filtrat unverändert wieder aus.

Die Elementaranalyse führte zu folgenden Zahlen:

I.

0,1528 gr. Substanz lieferten 0,3414 gr. $C O_2$ und 0,0628 gr. $H_2 O$.

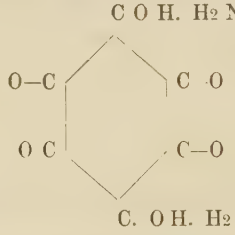
	Berechnet.	Gefunden.
Kohlenstoff	60,67 %	60,93 %
Wasserstoff	4,49 %	4,57 %

II.

0,1452 gr. Substanz lieferten bei einem Barometerstand von 732 mm. und einer Temperatur von 18,5° ein Volum von 9,8 cbcm.

	Berechnet.	Gefunden.
Stickstoff	7.86 %	7,66 %.

Die Analyse zeigt, dass ohne Austritt von Sauerstoff zwei Anilinreste hier eingetreten sind. Der geringe Wasserstoffunterschied jedoch lässt auf zwei Dinge schliessen; entweder verlief die Reaction in dem Sinne, dass die Hydroxylwasserstoffe der Rhodizonsäure durch die Phenylamingruppe $C_6 H_5 N H$ ersetzt worden sind, oder dass eine einfache Anlagerung von 2 Molecülen Anilin unter Bildung eines zweibasischen Anilinsalzes stattgefunden hat.



Die Annahme, dass hier ein einfaches Anilinsalz vorlag, ist wohl wahrscheinlicher, zumal keinerlei Beobachtungen vorliegen, die dafür sprechen, dass ein Wasserstoff des Hydroxyls durch die Phenylamingruppe ersetzt wird.

In verdünnten Mineralsäuren ist dieser Körper löslich, ebenfalls in heissem Alkohol, was zum Umcrystallisiren benutzt worden ist. Alkalien nehmen ihn auf, wobei deutlich der Geruch von entweichendem Anilin wahrzunehmen ist.

Reductionsmittel wirken auf ihn ein. Trägt man ihn in ziemlich concentrirte salzsaure Zinnchlorürlösung ein, so scheidet sich alsbald ein weisser crystallinischer Körper aus, welcher in seinen Eigenschaften vollständig mit Hexaoxybenzol übereinstimmt.

Er zersetzt sich schon bei 150° unter Ausscheidung von Kohle, wesshalb kein Schmelzpunkt bestimmt werden konnte.

d) **Einwirkung von Anilin auf Nitranilsäure.**

Eine verdünnte Lösung von nitranilsaurem Natrium wurde mit salzsaurem Anilin versetzt und auf dem Wasserbade erwärmt. Zunächst nimmt die Lösung eine röthliche Färbung an, und nach längerm Erwärmen scheidet sich aus derselben ein in hübschen gelben Blättchen crystallisirender Körper aus. Dieser wurde abfiltrirt und mit heissem Alkohol ausgewaschen. Beim Auswaschen wurde der Niederschlag immer heller und heller, und aus dem röthlich gefärbten Filtrat schied sich nach längerm Stehen in geringen Mengen ein Körper in Form von kleinen grünen Nädelchen aus. Letzterer ist jedenfalls ein Anilinsalz der Nitranilsäure, welcher nebenbei in geringen Mengen entsteht; er ist in Alkohol leicht löslich und kann deshalb vollständig von dem eigentlichen Reactionsprodukte entfernt werden.

Der gelbe Körper, welcher als vollständig aschenfrei sich erwies, wurde bei 120 ° getrocknet und analysirt.

0,1656 gr. Substanz gaben bei einem Barometerstand von 739 mm. und einer Temperatur von 17 ° ein Volum von 20,4 — N.

	Berechnet.	Gefunden. I.
Stickstoff	13,77 %	13,9 %.

Es hat folglich auch hier ein Sauerstoffersatz gegen die Gruppe $C_6\ H_5\ N$ stattgefunden, und der entstandene Körper ist das Monanilid der Nitranilsäure, für welches folgende Constitutionsformel anzunehmen ist

$$C_6 \begin{cases} N.\ C_6\ H_5 \\ O. \\ O\ H \\ O\ H \\ N\ O_2 \\ N\ O_2 \end{cases}$$

In Mineralsäuren ist dieser Körper löslich. Das Bleisalz ist ebenfalls gelb. Aus der salzsauren Lösung kann der Körper durch Zusatz von Wasser wieder ausgeschieden werden.

Mit einer Lösung von Zinnchlorür behandelt, geht er in Lösung, aus welcher alsbald ein braunviolettes Product ausfällt, welches mit Nitroamidodioxychinon identisch ist.

Einwirkung von wässrigem Ammoniak auf Hexaoxybenzol.

Es war interessant zu erfahren, welche Wirkung wässriges Ammoniak auf Hexaoxybenzol ausübt. Es konnte eine Oxydation des Hexaoxybenzols zu Tetraoxychinon stattfinden, und der Sauerstoff des letztern durch die Imidogruppe ersetzt werden, ähnlich wie bei der Einwirkung von Anilin auf Hexaoxybenzol.

Es wurde Hexaoxybenzol mit einer ziemlich concentrirten wässrigen Ammoniaklösung längere Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Auf Stelle des in Lösung gegangenen Hexaoxybenzols schied sich alsbald in Form feiner Nädelchen ein blauer Körper aus, welcher abfiltrirt und wiederholt ausgewaschen wurde.

Die getrocknete Substanz ergab bei der Analyse folgende Zahlen:

0,2205 gr. Substanz lieferten 0,2863 gr. CO_2 und 0,0919 gr. Wasser.

Ferner gaben:

0,1709 gr. Substanz bei einem Barometerstand von 735,5 mm. und einer Temperatur von 20° ein Volum von 20,3 cbcm.

	Berechnet.	Gefunden. I.	II.
Kohlenstoff	34,95 %	35,41 %	—
Wasserstoff	4,85 %	4,63 %	—
Stickstoff	13,59 %	—	13,4 %.

Die gefundenen Zahlen deuten darauf hin, dass hier kein Sauerstoffersatz stattgefunden hat. Es lag also nichts anderes vor, als ein Ammoniaksalz des Tetraoxychinons; auch gab auf Zusatz von Salzsäure dieser Körper das leicht zu erkennende Tetraoxychinon.

III.

Einwirkung von ortho-Phenylen Diaminsulfosäure auf Rhodizonsäure.

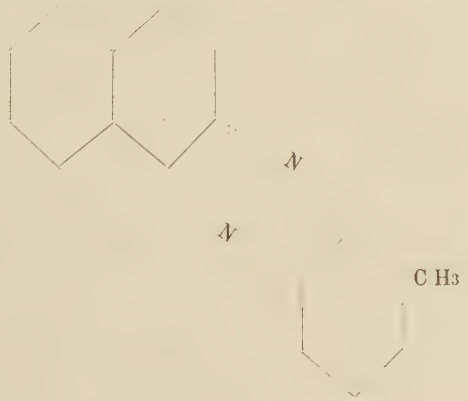
Die von Hinsberg [1]) aufgefundene Reaction zwischen ortho-Diaminen und Aldehyden, Ketonen und Ketonsäuren, welche die Gruppe

$$-CO-CO-$$

enthalten, ist einer ziemlich allgemeinen Ausdehnung fähig. Die genannten Körper vereinigen sich unter Austritt von 2 Molecülen Wasser zu sehr beständigen Basen, den sogenannten *Chinoxalinen*, welche einen Ring von 4 Kohlenstoff- und zwei Stickstoffatomen enthalten, meist im Sinne der Gleichung:

$$Cx.\,Hy\begin{cases} NH_2 \\ NH_2 \end{cases} + \begin{matrix} \overset{R}{CO} \\ \vdots \\ \underset{R}{CO} \end{matrix} = Cx\,Hy\begin{cases} N=C-R \\ N=C-R \end{cases} + 2\,H_2O$$

So ist beispielsweise das β-Naphtylentoluchinoxalin, welches *Hinsberg* durch Vereinigung von β-Naphtochinon und ortho-Toluylendiamin erhielt, folgendermassen constituirt:



[1]) B. B. XVI. 1531. XVIII. 1228. 2870.

was gleichzeitig ein unumstösslicher Beweis dafür ist, dass im β-Naphtochinon die beiden Sauerstoffatome an zwei benachbarten Kohlenstoffatomen ketonartig gebunden hängen. Dieselbe Reaction wurde von Nietzki und Kehrmann[1]) auf das secundäre Chinonderivat-Dioxydichinoyl angewandt, um auf diesem Wege den endgiltigen Beweis für die Constitution dieses Körpers zu liefern. Sie liessen Orthodiamidotoluol auf die Rhodizonsäure in der wohlbegründeten Erwartung einwirken, dass vermöge der zweifach im Benzolkerne vorhandenen, benachbarten Ketonsauerstoffatomen, 2 Molecüle des Diamins in die Reaction eintreten und so ein Diazin entsteht. Allein der thatsächliche Befund sprach für ein Monazin, das Dioxychinontolazin.

Indess schien à priori die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass unter Anwendung anderer Condensationsmittel der erwartete Körper entstände.

Ich wiederholte deshalb denselben Versuch zwischen o-Phenylendiaminsulfosäure und Rhodizonsäure.

Behufs Darstellung der zu diesem Zwecke nöthigen Rhodizonsäure, wurde Trichinoyl in gesättigter wässriger Lösung von schwefliger Säure suspendirt und längere Zeit in einem geschlossenen Gefässe stehen gelassen. Nachdem das Trichinoyl in Lösung gegangen, wurde dieselbe filtrirt und das farblose Filtrat mit einer ziemlich concentrirten Lösung von Natriumcarbonat neutralisirt. Die zunächst ausfallenden goldgelben Nädelchen, lagern sich nach einiger Zeit in metallgrüne Octæderchen um. Das so entstandene rhodizonsaure Natrium wird abfiltrirt und mit Alkohol ausgewaschen. — Ein Molecül rhodizonsaures Natrium löste ich unter Zusatz von etwas Salzsäure in Wasser, filtrirte die Flüssigkeit ab und versetzte sie mit einer wässrigen Lösung, der äquivalenten Menge o-Diaminsulfosäure. Nach einiger Zeit gesteht die Flüssigkeit zu einem dunklen Brei von Nädelchen, welche immer heller und heller werdend, sich alsbald in der Form feiner, gelber Nädelchen am Boden des Gefässes absetzen. Auf Zusatz von etwas Salzsäure ist die Ausscheidung eine vollständigere.

Der so erhaltene Körper, welcher in Wasser löslich, in Alkohol nahezu unlöslich ist, wurde abfiltrirt und mit Alkohol ausgewaschen.

---

[1]) B. B. XX. Heft 3. Zur Kenntniss der secundären und tertiären Chinone.

Die wässrige Lösung scheidet auf Zusatz von Alkohol den Körper wieder aus, was zum Umcrystallisiren desselben benutzt werden kann.

Die bei 120° getrocknete Substanz ergab bei der Analyse folgende Zahlen:

I.

0,1558 gr. Substanz gaben 0,2568 gr. Kohlensäure und 0,0336 gr. Wasser oder in Prozenten

	Berechnet.	Gefunden.
Kohlenstoff	44,72 %	44,95 %
Wasserstoff	1,86 %	2,39 %

II.

0,1785 gr. Substanz gaben bei einem Barometerstand von 737 mm. und der Temperatur 19° C. ein Volum von 14,5 cbcm. Stickstoff.

III.

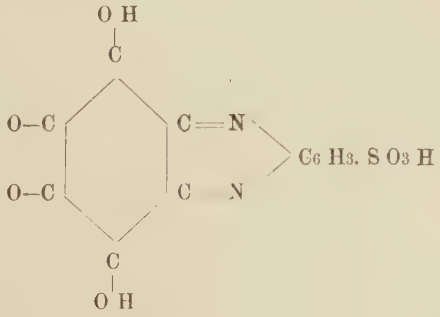
0,1980 gr. Substanz gaben bei einem Barometerstand von 740 mm. und der Temperatur 18° C. ein Volum von 15,6 cbcm. Stickstoff.

	Berechnet.	Gefunden. I.	Gefunden. II.
Stickstoff	8,69 %	9,24 %	9.04 %

Es ist folglich auch hier dieselbe Umwandlung, wie die vorher geschilderte. Indem 2 Ketonsauerstoffatome durch den Rest.

$$\begin{matrix} =N \\ =N \end{matrix} \Big\rangle C_6\ H_3.\ S\ O_3\ H$$

unter Abspaltung von 2 Molecülen Wasser ersetzt werden, entsteht ein dem Dioxychinontolazin analog zusammengesetzter Körper. Seine Constitution wäre:



In Wasser ist dieser Körper, wie oben bemerkt, ziemlich leicht löslich, in Alkohol fast unlöslich. Zieht man die zwei noch vorhandenen Hydroxyle, sowie die Sulfogruppe in Betracht, so sollte der Körper ein dreibasisches Salz bilden; allein aus der röthlich blauen Lösung, mit welcher er durch Alkalien aufgenommen wird, konnte kein deutlich crystallinisches Salz isolirt werden.

Gegen Reductionsmittel wie Zinnchlorür und Salzsäure zeigt er ein ganz ähnliches Verhalten, wie das Dioxychinontolazin. Es entsteht ein schön violettes Product, welches wegen seiner Unlöslichkeit schwer zu fassen ist. Es ist wahrscheinlich, dass hier eine Wasserstoffaddition am Stickstoff Platz greift, doch ist bis jetzt noch keine nähere Untersuchung dieser und ähnlicher Reductionsproducte der Azine in Angriff genommen worden.

Oxydationsmittel wirken auf den Körper ein. Wenn man ihn mit Wasser anschlämmt und mit ziemlich concentrirter Salpetersäure behandelt, so geht er zunächst in Lösung, aus welcher nach einigem Stehen, besonders auf Zusatz von wenig Wasser, ein hellgelbes Product ausfällt, welches wohl dem Dichinoyltolazin entspricht, und durch Oxydation der Hydroxylgruppen zu Chinongruppen entstanden ist.

$$C_6\ O_4\ (N_2\ C_6\ H_3\ S\ O_3\ H)$$

Das ursprüngliche Azin versuchte ich weiter zu condensiren, und erwärmte zu diesem Zwecke die wässrige Lösung desselben, versetzt mit der entsprechenden Menge der o-Diaminsulfosäure unter Zusatz von essigsaurem Natrium, auf dem Wasserbade. Es trat aber keine merkliche Reaction ein, und das Endproduct war ein schmieriges Pulver.

Ebenso schlecht verläuft die Reaction, wenn man rhodizonsaures Natrium mit diesem Diamin unter Zusatz von essigsaurem Natrium behandelt, während mit Toluylendiamin, wie Nietzki und Kehrmann zeigten, unter denselben Bedingungen ein Körper entstand, welcher durch Oxydation in das von ihnen entdeckte Benzotritolazin übergeht.

Dioxychinonphenazin.

Es schien uns noch von Interesse zu erfahren, wie das einfachste Glied der Diamine, das ortho-Phenylendiamin auf Rhodizonsäure einwirkt.

Ein Molecül rhodizonsaures Natrium wurde unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure in Wasser gelöst und mit einer aequivalenten wässrigen Lösung von salzsaurem Phenylendiamin unter Umrühren versetzt. Es tritt dabei keine wesentliche Aenderung der Flüssigkeit hervor, nach einiger Zeit gesteht sie aber zu einer gelben galertartigen Masse. Dieselbe wurde abfiltrirt und wiederholt mit Wasser ausgewaschen.

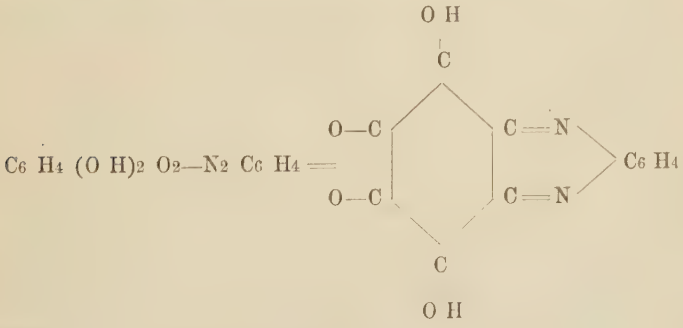
Der so entstandene Körper ist im Gegensatz zu dem von Nietzki und Kehrmann dargestellten Dioxychinontolazin[1]) fast in allen indifferenten Lösungsmitteln unlöslich. Er wurde daher aus ganz reinem Material dargestellt und analysirt.

Die Stickstoffbestimmung lieferte folgende Zahlen:

0,1412 gr. Substanz gaben bei einem Barometerstand 731 mm. und der Temperatur 15 ° C. ein Volum von 14,5 cbcm. Stickstoff.

	Berechnet.	Gefunden.
Stickstoff	11,57 %	11,7 %.

Es hat sich demnach der dem Dioxychinontolazin entsprechende Körper, das Dioxychinonphenazin gebildet, welchem, abgesehen von den hier möglichen Isomeriefällen, folgende Constitution zukommt:



[1]) Kehrmann, Inaugural-Dissertation, 9.

Aehnlich wie ersterer, löst er sich vermöge seiner Hydroxylgruppen, leicht in Alkalien; aber auch hier scheidet sich aus der blauen Lösung kein crystallinisches Product aus. Mit Zinnchlorür und Salzsäure, gibt er wie die meisten Azine ein violettes Reductionsproduct.

Die zwei noch vorhandenen Hydroxylgruppen suchten wir zunächst zu entfernen, um auf diese Weise zu einem Derivat des Trychinoyls zu gelangen. Es gelang dieses, wie bei der Ueberführung des Dioxychinontolazins in Dichinoyltolazin mit verdünnter Salpetersäure.

Das Dioxychinonphenazin wird mit etwas Wasser zu einem Brei angerührt und tropfenweise mit Salpetersäure oder Eisenchloridlösung versetzt. Nach öfterem Umschütteln beginnt die Reaction, indem das Gemisch immer heller und heller werdend, zuletzt zu einem Brei von hellgelben Nädelchen erstarrt.

Nach beendeter Reaction wird es mit Wasser verdünnt und einige Zeit stehen gelassen. Der am Boden sich absetzende Niederschlag wird abfiltrirt und mit Wasser, in welchem er nur wenig löslich ist, ausgewaschen.

Zur Analyse wurde die Substanz bei 100 ° getrocknet, wobei sie eine geringe Farbenänderung erleidet.

Es wurden folgende Zahlen erhalten:

I.

0,1735 gr. Substanz gaben 0,3114 gr. Kohlensäure und 0,0606 gr. Wasser.

II.

0,1894 gr. Substanz gaben bei einem Barometerstand von 730 mm. und der Temperatur 18 ° C. ein Volum von 16,7 cbcm. Stickstoff.

	Berechet.	Gefunden.	
		I.	II.
C	48,98 %	48,67 %	—
H	3,40 %	3,86 %	—
N	9,53 %	—	9,9 %

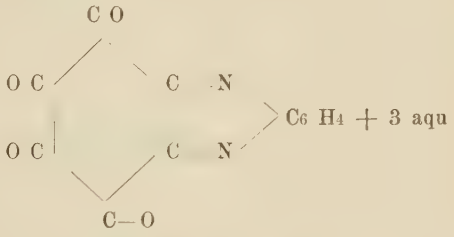
Die Zahlen deuten auf einen Körper hin, der um zwei Wasserstoffatome ärmer, als das Dioxychinonphenazin ist. Es liegt hier folglich das dem Dichinoyltolazin entsprechende

Dichinoylphenazin

vor. Während ersteres aber nur mit 2 Molecülen Wasser crystallisirt, enthält dieses 3 Molecüle, welche wohl wie im Trichinoyl und der Leukonsäure, einen integrirenden Bestandtheil des Molecüls ausmachen, zumal sie nicht ohne Zersetzung der Substanz ausgeschieden werden können.

Es ist ebenfalls, wie seine Muttersubstanz, in den meisten indifferenten Lösungsmitteln unlöslich; durch gelinde Reductionsmittel geht es in diese wieder über.

Seine Constitution muss folgende sein:



Da das Dichinoylphenazin ähnlich wie Dichinoyltolazin nothwendiger Weise vier benachbarte Kohlenoxydgruppen enthält, lag es nahe zu vermuthen, dass es wie letzteres nochmals auf ein oder zwei Molecüle Orthodiamin reagiren wird.

Es wurden die Krystalle von Dichinoylphenazin in einer wässrigen Lösung von schwefelsaurem Phenylendiamin suspendirt und das Gemisch auf dem Wasserbade erwärmt. Es findet sofort eine Reaction statt, und der sich reichlich in gelben Flocken ausscheidende Körper lagert sich allmälig in schöne krystallinische Nadeln um. Während sein Analogon in Alkohol und Chloroform leicht löslich ist, erwies sich der hier entstandene Körper als in den meisten Lösungsmedien unlöslich. Er löst sich ziemlich leicht in Anilin und einer Lösung von Eisessig und Salzsäure. Beide Mittel wurden abwechselnd zur Reindarstellung dieses Körpers benutzt.

Die analysenreine Substanz ergab bei der Verbrennung folgende Zahlen:

I.

0,1984 gr. Substanz gaben 0,5440 gr. Kohlensäure und 0,0584 gr. Wasser.

II.

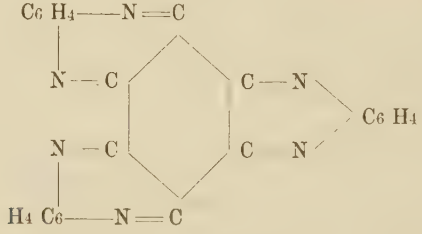
0,1642 gr. Substanz gaben bei einem Barometerstand von 741 mm. und der Temperatur 16° C. ein Volum von 30,7 N.

	Berechnet.	Gefunden.	
		I.	II.
C	75,00 %	74,78 %	—
H	3,12 %	3,27 %	—
N	21,8 %	—	21,55 %

Es sind folglich auch hier sämmtliche Sauerstoffatome durch die Azinreste vertreten worden, unter Entstehung eines, dem von Nietzki und Kehrmann dargestellten Tritolazin des Benzols vollständig analogen Körpers — des

Benzotriphenazins.

Er stellt den einfachsten Repräsentanten der Phenazine dar und besitzt nach Obigem folgende Structurformel:

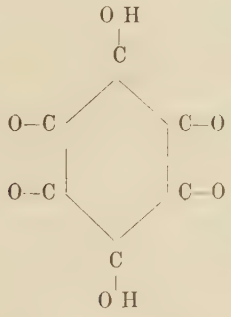


Jedes Paar benachbarter Sauerstoffe ist durch einen Azinrest ersetzt.

Durch die zuletzt beschriebenen Körper ist die grosse Tendenz der Rhodizonsäure zur Azinbildung deutlich bewiesen und man kann so, je nach der Anwendung verschiedener o-Diamine eine ganze Anzahl analoger Körper darstellen.

Einwirkung von symetrischem Tetraamidobenzol auf Rhodizonsäure.

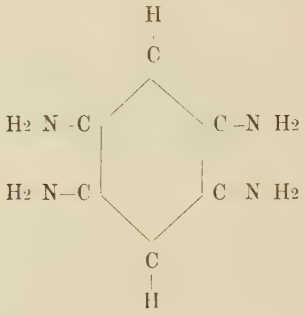
Ist man der Beziehungen eingedenk, die zwischen der Rhodizonsäure und Trichinoyl einerseits, und dem Tetraoxychinon anderseits, herrschen, sowie der auf zahlreichen Beobachtungen fussenden Thatsache, dass im Benzolkerne die Chinonsauerstoffatome stets die Para-Stellung einnehmen, so ist wohl mit Bestimmtheit anzunehmen, dass der Rhodizonsäure folgende Constitutionsformel zukommt:



Allein bis jetzt fehlt ein auf thatsächlichen Befund gestützter Beweis. Der nächste zu diesem Zwecke führende Weg wäre allerdings dadurch geboten, dass man gleichzeitig zwei Molecüle eines ortho-Diamins einführen und so die Stellung der intact gebliebenen Hydroxylgruppen bestimmen würde; doch beschränkt sich, wie oben bemerkt, der Verlauf der Reaktion auf den Ersatz zweier Sauerstoffatome unter Bildung eines Monazins.

Die Frage lag nahe, ob eine solche Wirkung ein tetraamidirtes Derivat, welches die Amidogruppen in der für die Chinonsauerstoffatome des Dioxydichinoyls günstigen Stellung hat, nicht aus-

üben könnte? Zur Lösung dieser Frage schien nur das symetrische Tetramidobenzol von der Constitution



sehr geeignet.

Rhodizonsaures Natrium wurde unter Zusatz von etwas Salzsäure in viel Wasser gelöst, und mit einer wässrigen Lösung von Tetraamidobenzol versetzt. Die angewandten Mengen beider Körper entsprachen ihren molekularen Verhältnissen. Das Gemisch, welches auf dem Wasserbade erwärmt wurde, erstarrte bald zu einem dunkeln Brei, von nicht deutlich crystallinischer Struktur.

Der entstandene Körper, welcher in Wasser, Alkohol, überhaupt in allen indifferenten Lösungsmitteln unlöslich ist, wurde abfiltrirt uud mit Wasser und Alkohol wiederholt ausgewaschen.

Die bei 130 ° getrocknete Sustanz, welche sich nicht als vollständig aschenfrei erwies, ergab bei der Analyse folgende Zahlen:

I.

0,1506 gr. Substanz lieferten 0,3268 gr. Kohlendioxyd und 0,0423 gr. Wasser.

II.

0,2370 gr. Substanz lieferten 0,5198 gr. Kohlendioxyd und 0,0441 gr. Wasser.

	Berechnet.	Gefunden.	
		I.	II.
Kohlenstoff	61,04 %	59,19 %	59,83 %
Wasserstoff	1,6 %	3,12 %	2,06 %

III.

0,1745 gr. Substanz ergaben bei einem Barometerstand von 748,5 mm. und einer Temperatur von 15 ° C. ein Volum von 36,2 cbcm. Stickstoffgas.

	Berechnet.	Gefunden.
Stickstoff	23,7 %	23,9 %

Wenn durch diese Zahlen, welche von einer nicht ganz analysenreinen Substanz herrühren, kein sicherer Anhaltspunkt für die Aufstellung einer Formel geboten wird, so glauben wir doch durch einige weiter zu beschreibende Thatsachen, besonders durch einen Oxydationsversuch mit diesem Körper, mit Bestimmtheit annehmen zu können, dass hier ein Körper vorlag, in dem nur zwei Hydroxylgruppen der Rhodizonsäure unangegriffen blieben, die Chinonsauerstoffe dagegen mit dem Wasserstoff sämmtlicher Amidogruppen in Form von Wasser ausgetreten sind.

Der Körper besitzt eine grüne Farbe und ist in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich. Concentrirte Schwefelsäure nimmt ihn auf, aus welcher Lösung der Körper durch Wasser wieder ausgeschieden wird. Er zeigt deutlich saure Eigenschaften. In Soda, Ammoniak, überhaupt in Alkalien ist er mit rother Farbe löslich. Die entstehenden Salze sind in Wasser löslich, doch scheiden sie sich schwer wieder aus.

Durch Reductionsmittel wie: Zinnchlorür und Salzsäure, giebt er ein violettes, schwerlösliches Product.

Oxydationsmittel wirken auf den Körper ein. Rührt man den Körper mit Wasser zu einem dicken Brei an, und fügt starke Salpetersäure hinzu, so geht er allmälig in Lösung, aus welcher nach einigem Stehen — besser auf Zusatz von Wasser, ein hellgelber Körper in schönen Blättchen ausfällt. Er ist wie letzterer Körper, fast in allen Lösungsmitteln unlöslich; nur eine Lösung von Natriumbisulfit nimmt ihn auf. Kocht man diese mit verdünnter Schwefelsäure so lange, bis keine schweflige Säure mehr

entweicht, so fällt das ursprüngliche Reductionsproduct in Flocken wieder aus.

Die getrocknete Substanz ergab folgende Zahlen:

I.

Berechnet:		Gefunden:
Kohlenstoff	61,55 %	60,7 %
Wasserstoff	0,85 %	1,03 %
Stickstoff	23,9 %	23,4 %

Der nur um 0,8 % von der berechneten Formel abweichende Kohlenstoffgehalt, deutet unzweifelhaft darauf hin, dass hier ein Oxydationsproduct des Körpers von oben aufgestellter Constitution vorlag, denn alle Verbindungen, deren Entstehung hier möglich war, weichen von diesem in ihrem Kohlenstoffgehalt ganz bedeutend ab.

Die Oxydation gieng jedenfalls so vor sich, dass die zwei noch intact gebliebenen Hydroxyle in Chinonsauerstoffatome übergingen. Vermöge dieser Sauerstoffatome sollte der Körper noch mit einem primären Amin reagiren. Er wurde zu diesem Zwecke mit einer alkoholischen Lösung von Phenylhydrazin längere Zeit auf dem Wasserbade digerirt, wobei deutlich eine Einwirkung wahrzunehmen war. Die Lösung färbte sich tief braun und schied ein schwarzes Product aus, welches der schwierigen Reinigung wegen nicht analysirt wurde.

Wie oben bemerkt, ist der Körper in allen Lösungsmitteln unlöslich, mit Ausnahme von Natriumbisulfit, und dies erschwierigt bedeutend die Manipulation.

So glatt der erstbeschriebene Körper aus seinen Componenten auch entstand, muss seine Bildung mit ganz bestimmten Bedingungen in strengster Causalität stehen. Behufs Darstellung nämlich weitern Materials bedienten wir uns ähnlicher Bedingungen, stiessen jedoch auf ganz anders zusammengesetzte Körper, die ich jetzt näher beschreiben will. Zumal keine sichere Methode zur Darstellung obigen Körpers angegeben werden kann, muss diese Beobachtung als nicht abgeschlossen betrachtet werden.

Fügt man zu einer ziemlich stark *salzsauren* Lösung von rhodizonsaurem Natrium eine wässrige Lösung von Tetraamidobenzol hinzu, so gesteht die Flüssigkeit zu einem dicken dunkelbraunen Brei. Der abgeschiedene Körper zeigt keine deutliche Structur, stimmt aber in seinen Eigenschaften vollständig mit dem oben beschriebenen überein. Er ist ebenfalls unlöslich in allen indifferenten Lösungsmitteln; Alkalien nehmen ihn mit röthlicher Farbe auf.

Es konnte auch hier keine sorgfältige Reinigung vorgenommen werden. Zur Analyse bediente ich mich der, aus ganz reinem Material dargestellten Substanz.

	Berechnet:	Gefunden:
C.	49,6 %	49,97 %
H.	3,5 %	3,85 %

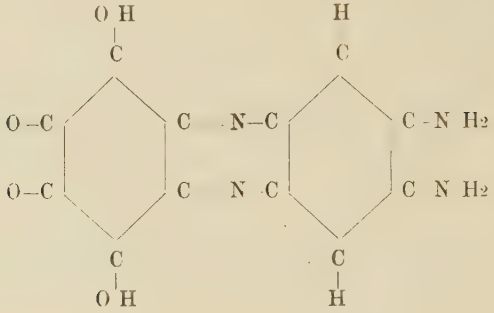
Setzt man zu dem Filtrat eine concentrirte wässrige Lösung von essigsaurem Natrium hinzu, so fallen zunächst bräunliche Flocken aus, und nach einiger Zeit erstarrt der Inhalt des Kolbens zu einem Brei von feinen crystallinischen Nadeln. Jedem Anschein nach lag hier ein andrer Körper vor. Sowohl in Wasser als in Alkohol ist er etwas löslich, doch lässt er sich daraus nicht umcrystallisiren. Durch Reductionsmittel, wie Zinnchlorür und Salzsäure fällt ein blaues Reductionsproduct aus.

Die getrocknete Substanz ergab folgende Zahlen:

	Berechnet:	Gefunden:
C.	52,9 %	52,77 %
H.	3,3 %	3,32 %
N.	20,6 %	20,89 %

Diese Zahlen deuten ohne Zweifel darauf hin, dass hier nur zwei Sauerstoffatome der Rhodizonsäure in Reaction getreten sind. Aehnlich wie mit ortho-Diaminen ein Monazin entsteht, indem 2 Molecüle Wasser auftreten, muss hier angenommen werden, dass nur zwei benachbarte Amidogruppen des Tetraamidobenzols mit zwei Sauerstoffatomen der Rhodizonsäure reagirt haben, unter Entstehung eines, dem *Dioxychinonphenazin* analogen Körpers.

Seine Constitution wäre folgende:



Ich versuchte ferner, um zu dem ursprünglichen Doppelazin zu gelangen, in ganz schwach saurer Lösung zu arbeiten. Die Lösungen von rhodizonsaurem Natrium und Tetraamidobenzol wurden zusammengebracht und stundenlang auf dem Wasserbade erhitzt. Der hier resultirende Körper zeigt deutlich crystallinische Structur, zeigt aber ganz ähnliche Eigenschaften mit dem zuerst beschriebenen. Die gefundenen analytischen Zahlen stimmen mit denen des aus stark salzsaurer Lösung ausgefallenen Körpers vollständig überein.

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.
C.	49,6 %	50,1 %	49,8 %
H.	3,5 %	3,4 %	3,5 %

Die Zahlen stimmen für ein Doppelazin mit 3 Molecülen Crystallwasser.

Jedenfalls kann diese Untersuchung durchaus nicht als abgeschlossen betrachtet werden, und sind bereits in hiesigem Laboratorium weitere Untersuchungen in Angriff genommen worden.

IV.

Constitution der Krokonaminsäure.

Erhitzt [1]) man eine alkoholische Lösung von Krokonsäure mit Anilin, so scheiden sich hellgelbe Blättchen eines Anilinsalzes aus. Wird dieses mit Alkohol auf dem Wasserbade erhitzt, so färbt sich die Flüssigkeit tief roth und erstarrt nach einiger Zeit zu einem Brei von feinen mennigrothen Nadeln. Der hier entstehende Körper ist das von *Nietzki* und *Benckiser* beschriebene Dianilid der Krokonsäure.

$$C_5 (OH)_2 O (NC_6 H_5)_2$$

Mit Alkali erwärmt, spaltet sich dieser Körper in seine Componenten, wendet man jedoch statt der Alkalilauge wässriges Ammoniak an, so entsteht das Ammoniaksalz einer neuen Säure, die sie mit dem Namen „Krokonaminsäure" bezeichneten. Sie unterscheidet sich von der Krokonsäure durch den Gehalt an Stickstoff, der hier an Stelle eines Sauerstoffs eingetreten ist; es blieb jedoch unentschieden, ob diese Säure durch Austausch eines Hydroxyls gegen eine Amidogruppe, oder aber eines Ketonsauerstoffs durch die Imidogruppe entstanden ist.

Die ihr zukommende Formel $C_5 H_3 NO_4$ kann nämlich beiden Auffassungen entsprechen.

Gelegentlich der Darstellung dieser Verbindung stiessen wir auf einen Körper, der von dem beschriebenen abweichende Eigenschaft besitzt. Durch andauerndes Erwärmen nämlich des in rothen Prismen krystallisirenden Ammoniaksalzes der Krokonamin-

[1]) Nietzki und Benckiser. Zur Kenntniss der Krokonsäure und Leukonsäure BB XIX 772.

säure, mit wässrigem Ammoniak nimmt die Lösung einen immer helleren Stich an und nach dem Erkalten scheiden sich gelbe Crystalle aus. Der so entstandene Körper, welcher in Wasser löslich ist, wurde wiederholt daraus umcrystallisirt.

Das durch doppelte Umsetzung mit Chlorbaryum in goldgelben Blättchen erhaltene Baryumsalz wurde bei 120 ° getrocknet und analysirt.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

I.

0,1812 gr. Substanz gaben 0,1174 gr. CO_2 und 0,0456 gr. H_2O.

II.

0,1930 gr. Substanz gaben bei einem Barometerstand von 742 mm. und der Temperatur 23 ° C. ein Volum von 7,2 cbcm. Stickstoff.

	Berechnet:	Gefunden:			
		I.	II.	III.	IV.
C.	17,24 %	17,62 %	—	—	—
H.	2,58 %	2,79 %	—	—	—
N.	4,02 %	—	4,20 %	—	—
Ba.	39,36 %	—	—	39,70 %	39,60 %

Die Zahlen deuten auf ein Baryumsalz der Krokonaminsäure von der Zusammensetzung:

$$C_5 HNO_4 Ba + 4 H_2O.$$

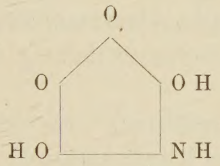
Es liegt hier demnach ein Salz vor, welches mit dem von Nietzki und Benckiser beschriebenen, nicht identisch ist. Im Gegensatz zu letzterem ist dies ein Salz einer zweibasischen Säure.

Unter Zugrundlegung dieser Thatsachen kann angenommen werden, dass die Krokonaminsäure in zwei Modificationen auftritt, welche die Baryumsalze zum Ausdruck bringen. Während das von Nietzki und Benckiser beschriebene Salz 3 Molecüle Krystallwasser enthält, enthält dieses 4 Molecüle.

Den Umstand erwähnend, dass die Krokonaminsäure nicht durch Erhitzen des krokonsauren Ammoniaks entsteht, und dass die Ketonsauerstoffatome im Allgemeinen reactionsfähiger sind, als die der Hydroxylgruppen, glaubten Nietzki und Benckiser schon da-

mals annehmen zu müssen, dass in der Krokonaminsäure der Stickstoff einen Ketonsauerstoff der Krokonsäure vertritt. Durch das hier beschriebene Baryumsalz ist jedoch jeder Zweifel in Bezug auf die Constitution der Krokonaminsäure gehoben. Von den zwei Fällen, dass entweder ein Sauerstoff der Hydroxylgruppe oder ein Ketonsauerstoff der Krokonsäure durch die Imidgruppe vertreten ist, bleibt der letztere nur möglich.

Die Constitution der Krokonaminsäure wäre demnach



abgesehen von der Stellung der Hydroxylgruppen, wofür noch kein thatsächlicher Beweis vorliegt.

Die noch vorhandenen Ketonsauerstoffe lassen vermuthen, dass sich der Körper mit einem Monamin condensirt. Es wurde zu diesem Zwecke das Ammoniaksalz in schwach angesäuertem Wasser gelöst und mit einer Lösung von salzsaurem Phenylhydrazin versetzt. Das Gemisch färbt sich zunächst dunkelbraun und gesteht nach einiger Zeit zu einer gallertartigen Masse, von feinen Nädelchen; der Niederschlag wurde abfiltrirt und wiederholt mit Wasser ausgewaschen.

Die bei 110 ° getrocknete Substanz ergab bei der Stickstoffbestimmung folgende Zahlen:

0,2024 gr. Substanz gaben bei einem Barometerstand von 742 mm. und der Temperatur 20 ° C. ein Volum von 22,2 cbcm. Stickstoff.

	Berechnet.	Gefunden.
N	12,06 %	12,53 %

Der hier entstandene Körper ist mithin nichts anderes als das Phenylhydrazid der Krokonsäure von der Formel:

$$C_5 H_2 O_4 = N . N H C_6 H_5$$

Zusammenfassung.

Die Resultate obiger Untersuchungnn lassen sich kurz in Folgendem zusammenfassen:

Diamidotetraoxybenzol geht durch Oxydation mittelst Luftsauerstoff, unter vorheriger Abstumpfung der darin enthaltenen Salzsäure (mit Anilin oder essigsaurem Natron), in *Diamidodioxychinon* über.

Bei der Einwirkung von Alkalien auf Hexaacetyldiamidotetraoxybenzol entsteht *Diacetyldiamidodioxychinon*, welches durch Reduction in die Hydrochinonverbindung das *Diacetyldiamidotetraoxybenzol* übergeht.

Der, bei der Ueberführung des aus Diamidotetraoxybenzol gewonnenen Trichinoyls in Rhodizonsäure hinterbleibende Rückstand besteht aus *Diimidodichinoyl*.

Die Einwirkung von Anilin auf die Chinone des Hexaoxybenzols verlauft folgendermassen:

Hexaoxybenzol liefert ein *Tetraoxychinonanilid*.

Tetraoxychinon „ „ Anilinsalz des *Anilids* der *Rhodizonsäure*.

Rhodizonsäure „ „ *Dianilinsalz der Rhodizonsäure*.

Wässriges Ammoniak gibt mit Hexaoxybenzol das Ammoniaksalz des Tetraoxychinons.

o-Phenylendiamin reagirt mit Rhodizonsäure unter Entstehung des *Dioxychinonphenazins*, welches durch Oxydation in das *Dichinoylphenazin* übergeht. Letzteres liefert durch weitere Condensation mit o-Phenylendiamin den einfachsten Repräsentanten der Phenazine das *Benzotriphenazin*. Analog dem o-Phenylendiamin reagirt die ortho-Phenylendiaminsulfosäure.

Die Einwirkung von Tetraamidobenzol auf Rhodizonsäure verläuft je nach den Bedingungen ganz verschieden.

Die Krokonaminsäure kann man auffassen als Krokonsäure, deren ein Ketonsauerstoff durch die Imidogruppe vertauscht ist. Mit Phenylhydrazin liefert sie das Phenylhydrazid der Krokonsäure.